

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-11675

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

B 41 M 5/18

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

7447-2H

⑭ 公開 昭和62年(1987)1月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 感熱記録材料

⑯ 特 願 昭60-147070

⑰ 出 願 昭60(1985)7月4日

⑱ 発 明 者 谷 口 圭 司  
 ⑲ 発 明 者 古 屋 浩 美  
 ⑳ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー  
 ㉑ 代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

明 細 書

1. 発明の名称

感熱記録材料

2. 特許請求の範囲

(1) ロイコ染料とその顔色剤との間の発色反応を利用した感熱記録材料において、補助成分として一般式、



(式中、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> は各々独立に炭素数1~18のアルキル基、シクロアルキル基、または置換ないし無置換のアラルキル基、もしくはアリアル基を表わす)

で表わされる化合物を併用することを特徴とする感熱記録材料。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は感熱記録材料に関し、特に発色性によつて表わされる化合物を併用することによる感熱記録材料に関する。

〔従来技術〕

一般の感熱記録材料は紙、フィルム等の支持体上に発色剤としてロイコ染料のような無色又は淡色の発色性染料及びこれを熱時発色せしめる顔色剤としてフェノール性化合物(特にビスフェノールA)、有機酸等の酸性物質からなる発色系に更に結合剤、充填剤、感度向上剤、溶剤、その他の助剤を分散した感熱発色層を設けたもので、例えば、特公昭43-4160号、特公昭45-14039号、特開昭48-27736号に紹介され、広く実用に供されている。この種の感熱記録シートは加熱時(加熱には熱ヘッドを内蔵したサーマルプリンターやファクシミリ等が利用される。)の発色剤と顔色剤との瞬間的な化学反応により発色画像を得るものであるから、他の記録材料に比べて現像、定着等の煩雑な処理を施すことなく、比較的簡単な装置で短時間に記録が得られること、騒音の発生及び環境汚染が少ないこと、コストが安いことなどの利点により、図書、文書などの複写に用いられる他、電子計算機、ファクシミリ、テレックス、医療計測機等の種々の情報並びに計測機器の記録材料と

して有用である。

一方、近年、社会の発展と共に記録の高速化及び高密度化に対する要求が高まってきた。このため、記録装置自体の高速化は勿論、これに対応し得る記録材料の開発が強く望まれている。その第1の方法としては、顔色剤としての電子受容性化合物の融点を保存性等の実用上の許容レベルまで低融点化(例えば80~120℃)し、ロイコ染料との溶融開始温度を低下せしめ、高速化することである。しかしながら、現在、感熱記録材料分野で広範に用いられている顔色剤であるフェノール性化合物において、融点を調節する事は難しく、また、フェノール性化合物自身が高価になり、実用性に乏しい。第2の方法としては、例えば、特開昭53-39139号、特開昭53-26139号、特開昭53-5636号、特開昭53-11036号公報等に記載されているように、感熱発色層に各種ワックス類、脂肪族アミド、アルキル化ビフェニル、置換ビフェニルアルカン、クマリン類、ジフェニルアミン類等の低融点の熱溶融性物質を増感剤(あるいは融点降下

剤)として添加する方法がある。しかし、これらの方法に基づいて製造した感熱記録材料は、発色濃度、発色感度、地肌白色度等の点で未だ充分なものではない。

#### (目 的)

本発明の目的は、発色濃度、発色感度が充分で、高速記録用として適し、更に地肌白色度が高く、極めて実用性の高い感熱記録材料を提供することである。

#### (構 成)

本発明の感熱記録材料は、ロイコ染料と顔色剤との発色反応を利用した感熱記録材料において、補助成分として下記一般式(1)で表わされる化合物を併用することを特徴とする。

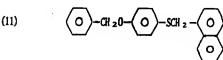
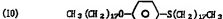
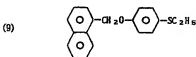
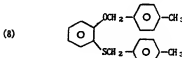
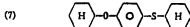
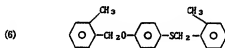
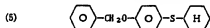
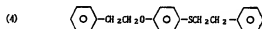
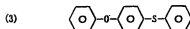
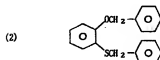
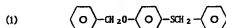


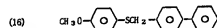
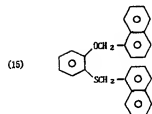
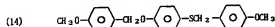
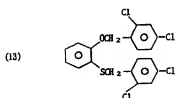
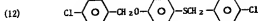
(式中、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>は各々独立に炭素数1~18のアルキル基、シクロアルキル基、または置換ないし無置換のアラルキル基もしくはアリール基を表わす)

本発明で補助成分として併用する前記一般式(1)で表わされる化合物は広範に使用されている顔色剤(電子受容性化合物)であるフェノール性化合物及びロイコ染料(電子供与性無色染料)を熱時、溶解する能力が高く、併用する一般式(1)の化合物の融点を調節することにより、任意の感度の感熱記録材料を得ることができる。

本発明で用いる一般式(1)の化合物は感熱記録材料としての保存安定性及び感度の点から、融点40~150℃のものが好ましく、特に50~120℃のものが好ましい。以下に本発明の一般式(1)の化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

化合物No      構 造 式





本発明において用いるロイコ染料は単独又は2種以上混合して適用されるが、このようなロイコ染料としては、この種の感光材料に適用されてい

ン。

3-ジメチルアミノ-5,7-ジメチルフルオラン、  
3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、  
3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、  
3-ジエチルアミノ-7,8-ベンズフルオラン、  
3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、

3-(N-プロトリル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

2-(N-(3'-トリフルオルメチルフェニル)アミノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、

2-(3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9-(o-クロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム)、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(N-トリクロロメチルアニリノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、

3-ジブチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)

るものが任意に適用され、例えば、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。このようなロイコ染料の具体例としては、例えば、以下に示すようなものが挙げられる。

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-フタリド、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロロフタリド、

3,3-ビス(p-ジブチルアミノフェニル)フタリド、

3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、

3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラ

フルオラン、

3-N-メチル-N-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)フルオラン、

ベンゾイルロイコメチレンブルー、

6'-クロロ-8'-メトキシベンゾインドリノ-ピロスピラン、

6'-ブromo-3'-メトキシベンゾインドリノ-ピロスピラン、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロロフェニル)フタリド、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェニル)フタリド、

3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-メチルフェニル)フタリド、

3-モルホリノ-7-(N-プロピルトリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、

3-ピロリジノ-7-トリフルオロメチルアニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(N-ベンジルトリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、

3-ピロリジノ-7-(ジ- $\beta$ -クロルフェニル)メチルアミノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-( $\alpha$ -フェニルエチルアミノ)フルオラン、

3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-( $\alpha$ -フェニルエチルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-( $\alpha$ -メトキシカルボニルフェニルアミノ)フルオラン、

4,4'-イソプロピリデンビス(2-ターシャリブチルフェノール)、

4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、

4,4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、

2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリブチルフェノール)、

2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-ターシャリブチルフェノール)、

4,4'-ブチリデンビス(6-tertブチル-2メチル)フェノール、

4,4'-チオビス(6-tertブチル-2-メチル)フェノール、

4,4'-ジフェノールスルホン、

4,4'-ジフェノールスルホキシド、

p-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、

p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、

プロトカチキユ酸ベンジル、

没食子酸ステアリル、

没食子酸ラウリル、

3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-( $\alpha$ -フェニルエチルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-ピペリジノフルオラン、

2-クロル-3-(N-メチルトルイジノ)-7-(p-n-ブチルアニリノ)フルオラン、

3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)-5,6-ペンゾ-7- $\alpha$ -ナフチルアミノ-4'-プロモフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジノ-4',5'-ペンゾフルオラン等、

本発明において用いられる顔色剤としては、電子受容性の種々の化合物、例えば、フェノール性化合物、チオフェノール性化合物、チオ尿素誘導体等が好ましく適用され、以下にその具体例を示す。

4,4'-イソプロピリデンビスフェノール、

4,4'-イソプロピリデンビス( $\alpha$ -メチルフェノール)、

4,4'-セカンダリーブチリデンビスフェノール、

没食子酸オクチル、

N,N'-ジフェニルチオ尿素、

N,N'-ジ( $\eta$ -クロロフェニル)チオ尿素、

サリチルアニリド、

5-クロル-サリチルアニリド、

サリチル- $\alpha$ -クロロアニリド、

2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、

2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、

1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、

1,7-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3,5-ジオキサヘプタン、

1,5-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3-オキサペンタン、

ヒドロキシナフトエ酸の亜鉛、アルミニウム、カルシウム等の金属塩等、

本発明においては、前記ロイコ染料、顔色剤及び補助成分を支持体上に結合支持させるために、慣用の種々の結合剤を適宜用いることができ、例えば、ポリビニルアルコール、デンプン及びその誘導体、メトキシセルロース、ヒドロキシエチル

セルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子の他、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、スチレン/ブタジエン共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、エチレン/酢酸ビニル共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル系共重合体等のラテックスを用いることができる。

また、本発明においては、前記ロイコ染料、顔色剤及び補助成分と共に、必要に応じ、更に、この種の感熱記録材料に慣用される補助添加成分、例えば、覆料、界面活性剤、熱可塑性物質（又は

溶剤）等を併用することができる。この場合、原料としては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、尿素-ホルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂等の有機系の微粉末を挙げることができる。

本発明の感熱記録材料は、例えば、前記した各成分を含む感熱層形成用塗液を、紙、合成紙、プラスチックフィルムなどの適当な支持体上に塗布し、乾燥することによって製造される。この場合、ロイコ染料、顔色剤、発色感度増加剤の使用量は、それぞれ5~40重量%、20~60重量%、20~60重量%が適当である。

#### 〔効果〕

本発明の感熱記録材料は、感度の向上されたもので、高速記録用として適すると共に、肌肌白色度も高く、極めて実用性の高いものである。

#### 〔実施例〕

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、以下に示す部及び%はいずれも重量基準である。

#### 実施例1

下記組成よりなる混合物を各々別々に塩性ボールミルを用いて2日間粉碎、分散して、下記(A)~(D)液を調製した。

#### 〔A液〕

3-(N-シクロヘキシル-N-メチル)アミノ-5-メチル-7-アニリノフルオラン 20部  
ヒドロキシエチルセルロースの10%水溶液 20部  
水 60部

#### 〔B液〕

ビスフェノールA 20部  
ヒドロキシエチルセルロースの10%水溶液 20部  
水 60部

#### 〔C液〕

4-ベンジルオキシベンジルメルカプトベンゼン 20部  
(化合物No.1 融点100~101℃)

メチルセルロースの5%水溶液 20部  
水 60部

#### 〔D液〕

炭酸カルシウム 20部  
メチルセルロース5%水溶液 20部  
水 60部

次にA液10部、B液30部、C液30部、D液20部及びイソブチレン-無水マレイン酸共重合体の20%アルカリ水溶液10部を混合して感熱発色層形成液とし、これを坪量50g/m<sup>2</sup>の上質紙上に乾燥付着量が4~5g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥して感熱発色層を設けた後、更にその表面平滑度が500~600秒になるよう層表面をカレンダー掛けして感熱記録材料(a)を作成した。

#### 実施例2

実施例1の〔B液〕のかわりに下記〔E液〕を使用する以外はすべて実施例1と同様にして感熱記録材料(b)を作成した。

#### 〔E液〕

p-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル 20部

ヒドロキシエチルセルロースの10%水溶液

20部

水

60部

## 実施例3

実施例1の〔B液〕のかわりに下記〔F液〕を使用する以外はすべて実施例1と同様にして感熱記録材料(C)を作成した。

## 〔F液〕

1,7-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)

-3,5-ジオキサヘプタン

20部

ヒドロキシエチルセルロースの10%水溶液

20部

水

60部

## 実施例4

実施例1の〔B液〕のかわりに下記〔G液〕を使用する以外はすべて実施例1と同様にして感熱記録材料(d)を作成した。

## 〔G液〕

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン

20部

ヒドロキシエチルセルロースの10%水溶液

20部

水

60部

## 比較例5

実施例2の〔C液〕のかわりに上記〔H液〕を用いた他は実施例2と同様にして感熱記録材料(j)を作成した。

## 比較例7

実施例3の〔C液〕のかわりに上記〔H液〕を用いた他は実施例3と同様にして感熱記録材料(k)を作成した。

## 比較例8

実施例4の〔C液〕のかわりに上記〔H液〕を用いた他は実施例4と同様にして感熱記録材料(l)を作成した。

以上のようにして得た感熱記録材料(a)~(l)を、松下電子部品部製薄膜ヘッドを有する感熱印字実験装置にてヘッド電力0.45V/ドット、1ライン記録時間20msec/8、走査線密度8×3.85ドット/mmの条件でパルス巾を1.6、2.0、2.4(msec)で印字し、その印字濃度をマクベス濃度計RD-514(フィクターV-106)で測定した。その結果を表-1に示す。

水

60部

## 比較例1

実施例1の〔C液〕のかわりに水を用いた他は実施例1と同様にして感熱記録材料(e)を作成した。

## 比較例2

実施例2の〔C液〕のかわりに水を用いた他は実施例2と同様にして感熱記録材料(f)を作成した。

## 比較例3

実施例3の〔C液〕のかわりに水を用いた他は実施例3と同様にして感熱記録材料(g)を作成した。

## 比較例4

実施例4の〔C液〕のかわりに水を用いた他は実施例4と同様にして感熱記録材料(h)を作成した。

## 比較例5

実施例1の〔C液〕のかわりに下記〔H液〕を用いた他は実施例1と同様にして感熱記録材料(i)を作成した。

## 〔H液〕

ステアリン酸アミド

20部

メチルセルロースの5%水溶液

20部

す。

表-1

	感熱記録材料	発色濃度			地肌濃度
		1.6msec	2.0msec	2.4msec	
実施例1	(a)	0.93	1.11	1.17	0.07
# 2	(b)	1.12	1.20	1.24	0.07
# 3	(c)	1.14	1.22	1.28	0.07
# 4	(d)	0.64	1.03	1.15	0.08
比較例1	(e)	0.50	0.73	0.93	0.07
# 2	(f)	1.00	1.10	1.15	0.07
# 3	(g)	1.04	1.12	1.18	0.07
# 4	(h)	0.19	0.29	0.48	0.08
# 5	(i)	0.67	0.98	1.09	0.09
# 6	(j)	1.02	1.16	1.20	0.09
# 7	(k)	1.09	1.18	1.22	0.08
# 8	(l)	0.53	0.87	1.07	0.09

次に感熱記録材料(a)~(l)を60℃の乾燥条件下で24時間の保存性試験を行ない、地肌濃度の変

化を調べた。その結果を表-2に示す。

表-2

	感熱記 録材料	地 肌 濃 度 試験前 試験後
実施例1	(a)	0.07 0.12
" 2	(b)	0.07 0.11
" 3	(c)	0.07 0.11
" 4	(d)	0.08 0.12
比較例1	(e)	0.07 0.10
" 2	(f)	0.07 0.09
" 3	(g)	0.07 0.08
" 4	(h)	0.08 0.09
" 5	(i)	0.09 0.18
" 6	(j)	0.09 0.18
" 7	(k)	0.08 0.16
" 8	(l)	0.09 0.14

以上の結果より本発明の感熱記録材料は発色感度が高く、高速記録用として適しているとともに、

地肌白色度も高く、極めて実用性の高い感熱記録材料であることが判る。

特許出願人 株式会社 リ コ ー  
代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明

## 手 続 補 正 書

昭和61年 8月 5日

特許庁長官 黒 田 明 雄 殿

## 1. 事件の表示

昭和60年特許願第147070号

## 2. 発明の名称

感熱記録材料

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名 (674) 株式会社 リ コ ー

代表者 浜 田 広

## 4. 代 理 人 〒151

住 所 東京都渋谷区代々木1丁目58番10号

氏 名 (7450) 弁理士 池 浦 敏 明

電話 (370) 2533 番

## 5. 補正命令の日付

自発

## 6. 補正により増加する発明の数

0

## 7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

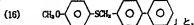
## 8. 補正の内容

本願明細書中において次の通り補正を行います。

(1) 第4頁下から第4行乃至同末行の「(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は.....もしくはアリール基を表わす。)」を、「前記式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は各々独立に炭素数1-18のアルキル基、シクロアルキル基、または置換ないしは無置換のアラルキル基もしくはアリール基を表わす。置換基としては、例えばハロゲン原子、アルコキシ基等が挙げられる。」に訂正します。

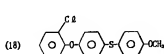
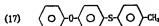
(2) 第7頁下から第4行の

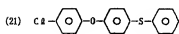
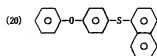
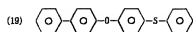
「



同頁下から第3行の「本発明において用いる....」との間に以下の化学構造式を挿入します。

「





J